



COMPOSITION ET COMPORTEMENT DES RETOMBÉES ATMOSPHÉRIQUES MÉTALLIQUES EN ZONE URBAINE

Sam Azimi, Vincent Rocher, Daniel R. Thevenot

► To cite this version:

Sam Azimi, Vincent Rocher, Daniel R. Thevenot. COMPOSITION ET COMPORTEMENT DES RETOMBÉES ATMOSPHÉRIQUES MÉTALLIQUES EN ZONE URBAINE. 14èmes Journées Scientifiques de l'Environnement : l'Eau, la Ville, la Vie, May 2003, Créteil, France. hal-00199310

HAL Id: hal-00199310

<https://hal.science/hal-00199310>

Submitted on 18 Dec 2007

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

COMPOSITION ET COMPORTEMENT DES RETOMBÉES ATMOSPHÉRIQUES MÉTALLIQUES EN ZONE URBAINE

Sam AZIMI^{1,3}, Vincent ROCHER^{2,3} & Daniel R. THEVENOT³

1. Syndicat Interdépartemental d'Assainissement de l'Agglomération Parisienne (SIAAP), Exploitation de l'Usine de Colombes, Avenue Kleber, 92700 Colombes ;
Tél : 01 41 19 12 02 ; Courriel : sam.azimi@siaap.fr

2. Syndicat Interdépartemental d'Assainissement de l'Agglomération Parisienne (SIAAP), Direction de la Recherche et du Développement, 82 Avenue Kleber, 92700 Colombes ; Tél : 01 41 19 53 73 ; télécopie : 01 41 19 52 09 ; Courriel : vincent.rocher@siaap.fr

3. Cereve UMR-MA 102 (Université Paris-Est, Agroparistech-ENGREF), Faculté de Sciences et de Technologie, 61 avenue du Général De Gaulle, 94010 Créteil Cedex ; Tél : 01 45 17 16 23 ; Fax : 01 45 17 16 27 ; Courriel : thevenot@univ-paris12.fr

Résumé

L'atmosphère constitue un milieu de transport préférentiel des particules atmosphériques des sources vers les différents écosystèmes par l'intermédiaire des retombées atmosphériques. Il semble donc nécessaire de suivre l'évolution de ces retombées atmosphériques afin d'évaluer l'impact des sources de pollution sur l'environnement. Pour atteindre cet objectif, nous avons mis en place 6 sites de collecte en région parisienne. Ces sites ont été choisis afin de refléter les différents types de milieu rencontrés au sein de la région parisienne. Ainsi, deux sites (Versailles et Coulommiers) sont représentatifs de milieux semi-urbains avec une activité agricole et quatre sites (Créteil, Paris et Chatou et Thiais) sont représentatifs de milieux fortement urbanisés avec une forte activité industrielle et un trafic routier dense.

Le premier pan de notre travail fut de déterminer les variations spatiales et temporelles des micropolluants. Ainsi, la variation spatiale nous a permis de mettre en exergue la prédominance de quelques polluants sur certains sites et donc de montrer l'impact de sources anthropiques en région parisienne, même pour des éléments tels que Al, Fe ou Si. L'étude des variations temporelles nous a permis, au travers de l'absence de fluctuation saisonnière pour certains éléments, d'affiner l'identification des sources de part leurs constantes émissions durant l'année. Le second pan de notre travail concernait l'étude des signatures de ces micropolluants. Une recherche statistique des composantes principales (ACP) effectuée sur l'ensemble des données recueillies, associée à l'étude de ratios caractéristiques nous ont servi de boîte à outils dans le but d'affiner l'étude sur la provenance des retombées atmosphériques. Les résultats ne nous ont pas permis de séparer les différentes sources de combustions mais permettent la distinction entre les sources naturelles et anthropiques.

Mots clefs : *dépôts atmosphériques ; métaux ; territoire urbain ; Ile de France ; variabilité spatiale ; variabilité temporelle ; sources d'émissions atmosphériques*

1. Introduction

Les composés atmosphériques, tels que les éléments métalliques (Al, Ba, Cd, Cr, etc.) ou encore les majeurs (Mg, K, P, Ca, etc.) ont depuis longtemps été reconnus comme toxiques pour la santé et l'environnement. Les flux d'émissions de ces éléments ont été considérablement réduits ces dernières années ce qui a engendré une baisse de la pollution atmosphérique à différentes échelles (Azimi *et al.*, 2003a). Cependant, la pollution atmosphérique reste un problème majeur pour l'environnement dû à la présence de nombreuses sources fixes (usines thermiques, industries, chauffage urbains, etc.) et mobiles (trafic routier) (Bilos *et al.*, 2001; Schauer *et al.*, 1996). Suivant les différents types de sources (combustions à haute température, érosion, etc.), la composition et la taille des particules et leurs propriétés physiques et chimiques, ces polluants sont transportés à plus ou moins longue distance des sources et se déposent par voie sèche et humide (Lawlor and Tipping, 2003). Ainsi, la caractérisation des retombées atmosphériques totales (sèches et humides) devrait nous permettre, par l'étude des variations spatiales, l'identification des différentes sources de ces micropolluants.

Durant 18 mois, la pollution contenue dans les retombées atmosphériques totales a été mesurée sur 6 sites de la région parisienne représentatifs des milieux résidentiels (1 site), industrialisés (3 sites) et semi-ruraux (2 sites). Dans un premier temps, les résultats obtenus nous ont permis d'étudier les variations spatiales des flux de retombées atmosphériques au sein de la région. Cette première étape a été complétée par l'étude des fluctuations saisonnières afin d'émettre les premières hypothèses sur l'origine de ces polluants. Le second pan de notre travail fut consacré à la recherche des signatures caractéristiques des différentes sources et à l'étude de leurs variations spatiales. La combinaison de ces deux types de résultats nous a permis d'estimer les sources prépondérantes des micropolluants de la région parisienne.

2. Matériels et méthodes

2.1 Sites d'étude et procédures de collecte

2.1.1 Sites

Afin de comparer les variations spatiales des flux de retombées atmosphérique, 6 sites de collectes ont été mis en place dans la région parisienne (Figure 1).

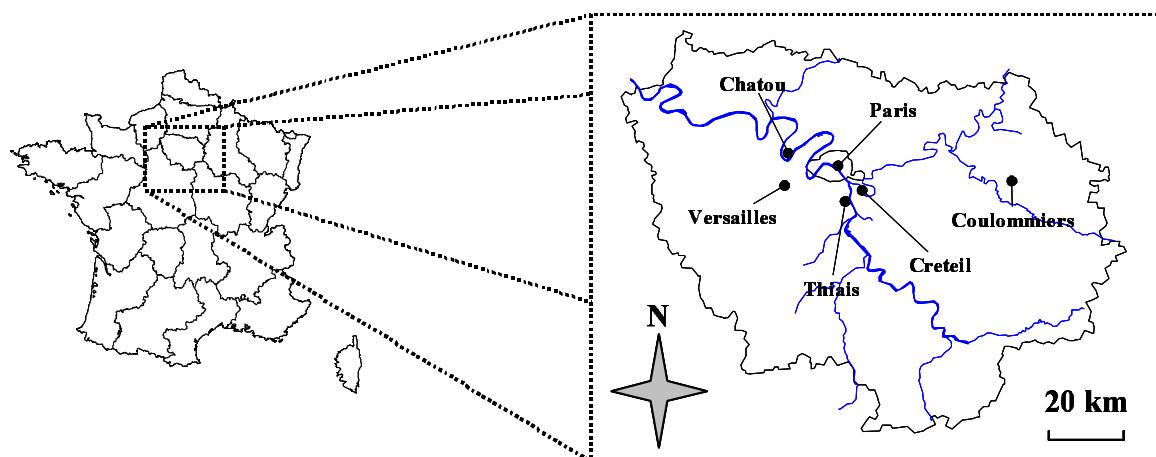


Figure 1. Sites de collecte des retombées atmosphériques au sein de la région parisienne.

Ces sites ont été placés sur un axe ouest-est entre Versailles et Coulommiers. Quatre de ces sites, représentatifs du milieu urbain, c'est à dire proches des sources, tels que le trafic routier et les activités anthropiques, sont placés à Chatou (CHA, 02°09' N, 48°53' E), Paris (PAR, 02°21' N, 48°51' E) et Créteil (CRE, 02°27' N, 48°47' E), le site de Thiais (THI, 02°23' N, 48°45' E), sensiblement plus éloigné de ce type de source représente la zone résidentielle. 2 sites, Versailles (VER, 02°08' N, 48°48' E) et Coulommiers (COU, 03°05' N, 48°48' E) ont été choisis de part leur éloignement de ce type de sources et sont représentatifs de milieux semi-urbains.

2.1.2 Procédures de collecte

Les retombées atmosphériques totales ont été collectées à l'aide d'un entonnoir en téflon (12 cm de diamètre) placé sur un flacon en polyéthylène (5L). Cet ensemble a été placé dans un tube en PVC, à 2 m au-dessus du sol, durant des périodes de 28 jours. Avant chaque mise en place, les flacons sont remplis avec 50 mL d'acide nitrique dilué à 10 % (HNO_3 65% Suprapur, Merck) dans de l'eau ultra pure (18,2 M Ω Milli-Q, Millipore S.A.) afin de dissoudre la majorité des particules récoltées durant la période de collecte. A la fin de cette période, l'entonnoir est rincé avec 100 mL d'eau acidifiée (1%) afin de récupérer la majorité des particules adsorbées. L'ensemble du matériel est remplacé à la fin de chaque période de collecte.

2.2 Procédures analytiques

Tout le matériel en contact avec les échantillons de retombées atmosphériques a subi le protocole de nettoyage suivant : (1) nettoyage avec un produit ménager usuel et rinçage à l'eau distillée ; (2) bain d'Extran à 2 % durant 24 h et rinçage à l'eau distillé ; (3) bain d'acide nitrique 10 % (HNO_3 68 % Normapur, Prolabo) durant 24 h en salle blanche et rinçage à l'eau ultra pure ; (4) bain d'acide nitrique 1 % (HNO_3 65% Suprapur, Merck) durant 24 h et rinçage à l'eau ultra pure ; (5) séchage sous hotte à flux laminaire. Après cette dernière étape, le matériel est emballé dans des sacs thermosoudés en attendant d'être utilisé. Les filtres utilisés durant le traitement des échantillons (Sartorius, nitrate de cellulose, porosité 0,45 μm) ont subi également une procédure de lavage : (1) bain d'acide nitrique à 5 % durant 24 h ; (2) rinçage et stockage dans de l'eau ultra pure.

Après chaque période de collecte, les échantillons ont été acidifiés à pH 1 afin de dissoudre la quasi-totalité des particules. En effet, des travaux antérieurs ont montré que les proportions dissoutes obtenues étaient identiques en comparant la digestion acide des échantillons (acides nitrique et perchlorique) et une acidification à pH 1, dans le cas des retombées atmosphériques (Garnaud *et al.*, 1999). Ces échantillons ont ensuite été filtrés à 0,45 μm avant d'être stockés à l'obscurité à 4°C.

Les échantillons de retombées atmosphériques sont analysés avec une torche à plasma à détection optique (ICP-AES Perkin Elmer Optima 3000) possédant un nébuliseur ultrasonique et une torche axiale. Ces deux éléments permettent l'obtention de limites de détection suffisamment basses pour la détermination des éléments traces. Un contrôle de la qualité des analyses a été effectué, durant ce travail, avec l'analyse de blancs de laboratoire (eau ultra pure acidifiée), de blancs de terrain (eau de rinçage des entonnoirs) et de 2 échantillons certifiés présentant des matrices similaires aux retombées atmosphériques : (a) NIST 1643d: "Trace elements in water", U.S. Department of commerce; (b) SPS – SW1 batch 105: "surface water", Spectra pure standards. Les résultats de ces étapes de validation ont été présentés par ailleurs (Azimi *et al.*, 2003a).

3. Résultats et discussions

L'exploitation des résultats de retombées atmosphériques obtenus sur l'ensemble des 6 sites a été principalement axée sur une évaluation des variations temporelles et spatiales des flux de retombées sur la région parisienne. Cette approche nous a permis d'obtenir des informations caractérisant la pollution au niveau régional. La seconde partie de l'exploitation des résultats concernait la mise en place d'outils permettant d'estimer les sources prépondérantes des particules atmosphériques.

3.1 Evolution temporelle

Afin d'étudier les variations temporelles des éléments inorganiques, nous avons représenté les flux de retombées atmosphériques ($\mu\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$) sur les six sites de collecte de la région parisienne entre juillet 2001 (J) et novembre 2002 (N) pour le Cr et entre janvier (J) et novembre (N) 2002 pour le Si (Figure 2). Ces flux ne tiennent compte que de la fraction acido-soluble.

Globalement, l'étude des fluctuations temporelles des retombées totales ne montre aucune variation significative par rapport aux saisons. Néanmoins, d'autres causes de variation des flux de déposition semblent exister puisque les flux varient d'un facteur compris entre 5 à 35 pour le Cr et de 4 à 30 pour le Si suivant les sites. Ces valeurs montrent aussi que les variations sont du même ordre de grandeur à l'échelle de la région parisienne pour chacun de ces 2 éléments. De plus, les fluctuations apparaissent comme similaires quel que soit le site de collecte considéré dans le cas du Cr et dans une moindre mesure dans celui du Si. Le même résultat est apparu pour les autres éléments, le cas du Sn étant semblable à celui du Cr alors que le Si est représentatif du comportement des autres éléments étudiés (Al, Ba, Ca, Cd, Co, Cu, K, Fe, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, S, Sb, V, Zn). Ces résultats montrent le comportement similaire des masses d'air, vecteur atmosphérique de ces éléments, sur l'ensemble de la région d'étude.

Cr

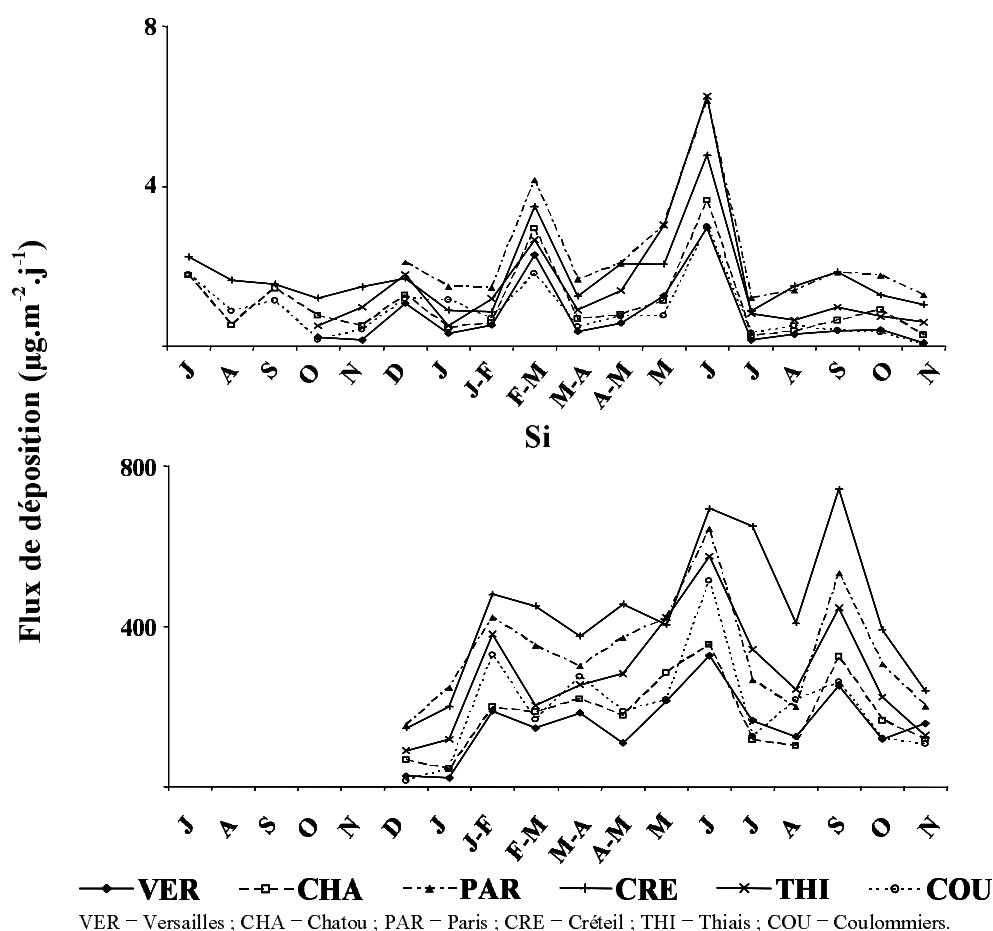


Figure 2. Evolution temporelle des flux ($\mu\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$) de Cr et de Si en région parisienne de juillet 2001 (J) à novembre 2002 (N).

3.2 Flux de polluants sur la région parisienne

Afin d'estimer ces flux de polluants sur la région parisienne, nous avons additionné les flux obtenus de façon mensuelle sur l'ensemble de la période de collecte (18 mois) pour déterminer un flux annuel. Plusieurs groupes d'éléments se distinguent. La Figure 3 représente les flux annuels d'Al, Si, Fe et Mn obtenus sur les six sites d'étude.

Ces quatre éléments, de même que le Li, Rb et Ti ont leurs flux de dépôt centrés sur le site de Créteil. Les flux de retombées atmosphériques ont été évalués à 102, 158, 171 et 6 $\text{mg.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$ et à 140, 665 et 3600 $\mu\text{g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$ respectivement pour Al, Si, Fe, Mn, Li, Rb et Ti. Néanmoins, ces valeurs maximales ne se distinguent que modérément des autres sites. Cette remarque peut être illustrée en calculant un facteur de variation entre les flux extrêmes de ces six sites. Ainsi, en faisant le rapport entre les flux maximal et minimal de ces sites pour chacun des éléments, les valeurs sont comprises entre 2 et 4, montrant une décroissance relativement faible des flux de dépôt à l'échelle régionale. De plus, ces éléments sont généralement connus pour leur provenance terrigène, entrant dans la composition des argiles mais également d'autres parties de la croûte supérieure de l'écorce terrestre (Alloway, 1990; Wedepohl, 1995). Or certains auteurs ont montré que les éléments d'origine terrigène avaient des flux de dépôt plus forts durant les périodes estivales (Güllü *et al.*, 2000; Kaya and Tuncel, 1997). Ainsi, les distributions centrées sur le site de Créteil, associées à l'absence de variations saisonnières, indiquent une origine anthropique non négligeable de ces éléments.

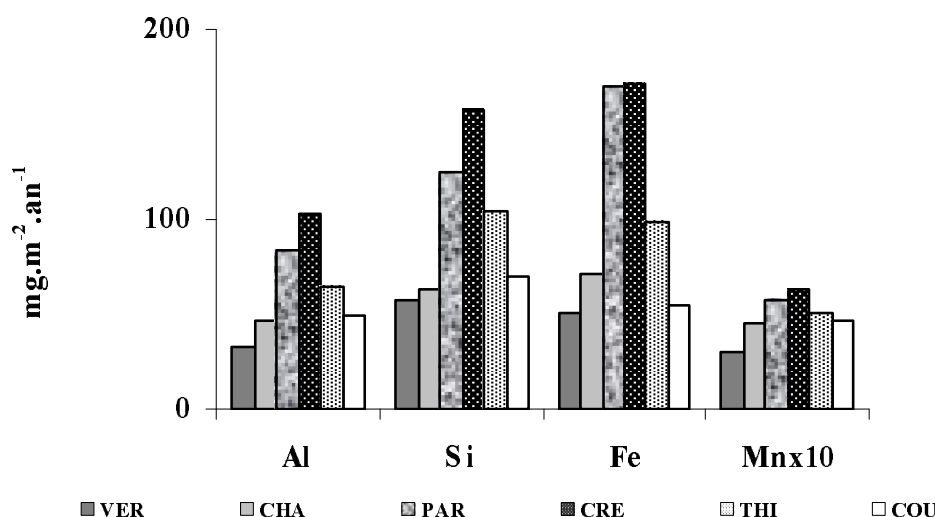


Figure 3. Flux annuels ($\text{mg.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$) des retombées atmosphériques d'Al, Si, Fe et Mn sur la région parisienne.

Un second groupe d'éléments se distingue par cette étude des flux de déposition de retombées atmosphérique en région parisienne. La Figure 4 représente les quantités de dépositions ($\mu\text{g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$ et $\text{mg.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$) de certains éléments minéraux sur chacun des six sites de collecte de la région parisienne.

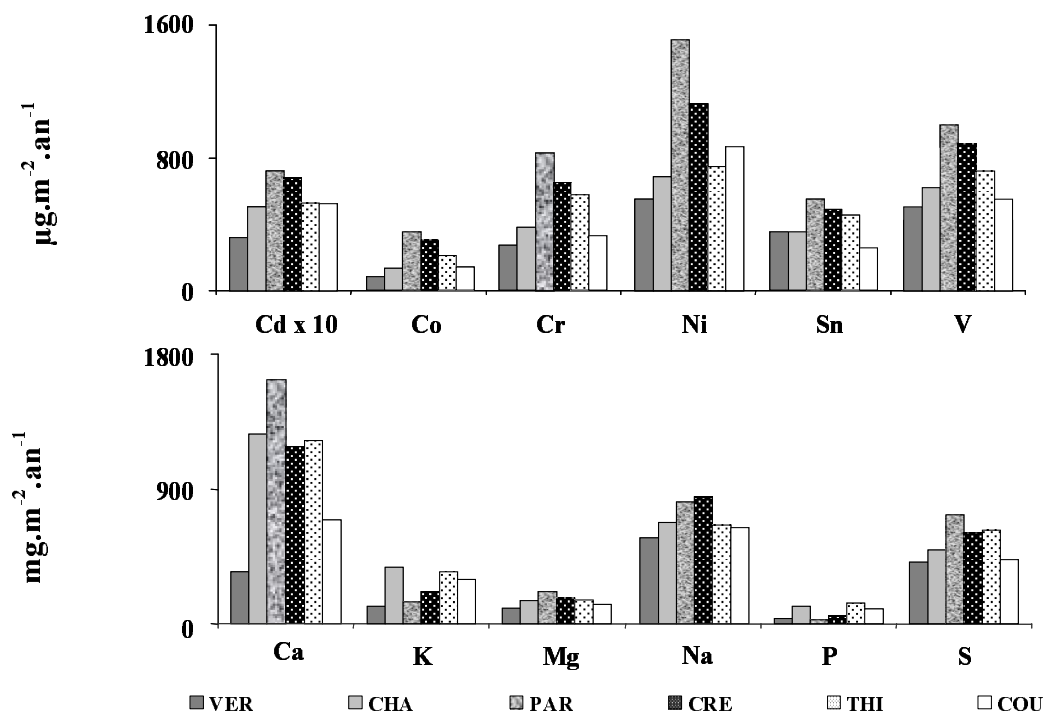


Figure 4. Flux annuels ($\mu\text{g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$) des retombées atmosphériques d'éléments minéraux sur la région parisienne.

Les éléments constitutifs de ce second groupe comprenant le Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Mg, Ni, Pb, S, Sb, Sn, Sr V et Zn possèdent des valeurs maximales de flux centrées sur le site de Paris avec, à l'instar du groupe précédent, des variations à l'échelle régionale relativement faibles. En effet, le rapport calculé entre les flux extrêmes est compris entre 2 et 6. Les différences de distribution des éléments de ces deux groupes entre Paris et Créteil tendent à montrer que le site de Paris présente des sources anthropiques prépondérantes différentes de celles de Créteil.

Composition et comportement des retombées atmosphériques métalliques en zone urbaine

Or, la similarité de la décroissance des flux, et ce, quel que soit l'élément considéré, tend à montrer un comportement identique des particules émises par les différents procédés de combustion. Les deux principales sources présentes sur ce site de Paris et connues comme émettant ce type d'éléments sont le trafic automobile (Sternbeck *et al.*, 2002; Weckwerth, 2001) et le chauffage urbain (Bilos *et al.*, 2001). Or, l'absence de fluctuations saisonnières nous permet d'exclure le chauffage urbain, montrant ainsi l'influence marquée du trafic automobile sur ce site.

Dans le cas du Ni, un flux élevé est relevé sur le site de Coulommiers ($870 \mu\text{g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$), du même ordre de grandeur que celui du site de Créteil ($1100 \mu\text{g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$). De même, le Cd montre des flux similaires entre Paris ($72 \mu\text{g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$) et Coulommiers ($52 \mu\text{g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$). Ces flux importants semblent être dus à la présence d'une source particulière à Coulommiers probablement liée à l'activité agricole, reconnue comme à l'origine d'apport de ces éléments (Azimi *et al.*, 2003b).

Un dernier groupe, constitué du K et du P présente des distributions atypiques avec des quantités de déposition maximales à Chatou et Thiais. Ces flux élevés peuvent provenir éventuellement des apports biologiques, sources génératrices de ces deux éléments (Higgins *et al.*, 2003; Woods *et al.*, 2002) et présentes sur ces deux sites de façon particulièrement importante (insectes, oiseaux, etc.).

3.3 Détermination et caractérisation des sources

L'évaluation des flux de retombées atmosphériques sur plusieurs sites de la région parisienne nous a ainsi permis, par l'étude des fluctuations spatiales, de donner une première approximation sur les sources atmosphériques de polluants. La partie qui suit porte sur un traitement de ces données, recueillies durant 18 mois de collecte, et permettra la mise en évidence des signatures caractéristiques des sources principales. Le traitement des données a été réalisé en trois étapes, (1) l'étude simple de corrélations linéaires, (2) les rapports de flux ou encore doubles ratios et enfin, (3) une analyse en composante principale.

3.3.1 Corrélation linéaire

La première étape, concernant l'étude de corrélation, a été réalisée en utilisant l'ensemble des données de flux massique des retombées atmosphériques mensuelles obtenues sur les sites de Coulommiers et de Chatou (Figure 5).

Cette représentation montre, pour le site de Coulommiers une forte corrélation entre le Mg et le K et entre le Rb et le K puisque les coefficients de corrélations calculés sont respectivement de 0,97 et 0,83. Bien que cette étude utilise 18 valeurs et soit donc statistiquement fiable, la répartition des points (seuls quelques points permettent l'obtention de coefficient forts) ne nous permet pas de prendre en considération les équations de droite mais nous donne juste une idée des relations existantes. Ainsi, les flux du Mg et du Rb évoluent en fonction des flux du K montrant probablement une origine similaire de ces éléments. Cette même comparaison a été réalisée sur les données mensuelles obtenues sur le site de Chatou. Il apparaît très clairement que les éléments étudiés sont moins (cas du Mg) et plus (cas du Rb) corrélés au K. Il en résulte que ces éléments ne possèdent pas les mêmes sources sur le site de Chatou alors que c'était le cas précédemment.

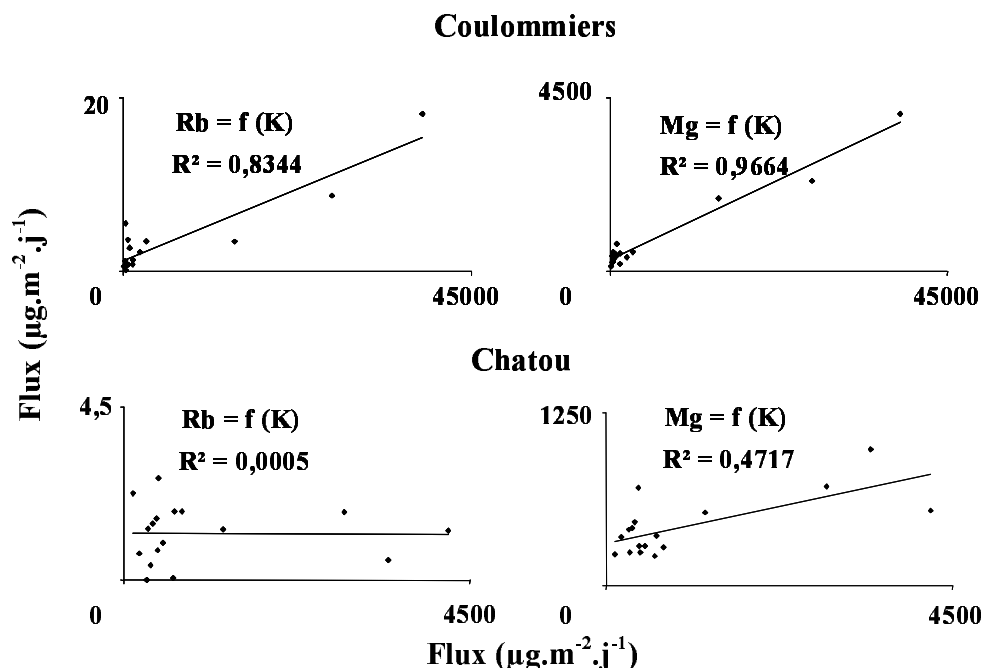


Figure 5. Corrélations linéaires entre le Rb et le Mg en fonction du K à Coulommiers et Chatou.

Cette première étape nous a montré la multiplicité des sources potentielles (anthropiques ou naturelles) pour un même élément et ce, pour la majorité d'entre eux (Cohen *et al.*, 2002). Il est donc clair que la seule présence d'un élément ne peut servir à la détermination des sources.

3.3.2 Doubles ratios

Certains auteurs ont montré (Sternbeck *et al.*, 2002; Weckwerth, 2001) que des sources pouvaient être distinguées par rapport à des valeurs de ratios caractéristiques entre deux éléments. Par exemple, il apparaît qu'un rapport massique entre le Cu et le Sb de 4,6 soit représentatif du trafic automobile (Sternbeck *et al.*, 2002). En comparant les rapports obtenus entre les flux de K et de Ba avec ceux obtenus entre les flux de Zn et de Pb sur l'ensemble des sites et pour les 18 résultats mensuels, nous obtenons le nuage de point présenté par la Figure 6. Le choix des éléments est assujéti à l'étude bibliographique effectuée au préalable, montrant les diverses origines de ces éléments.

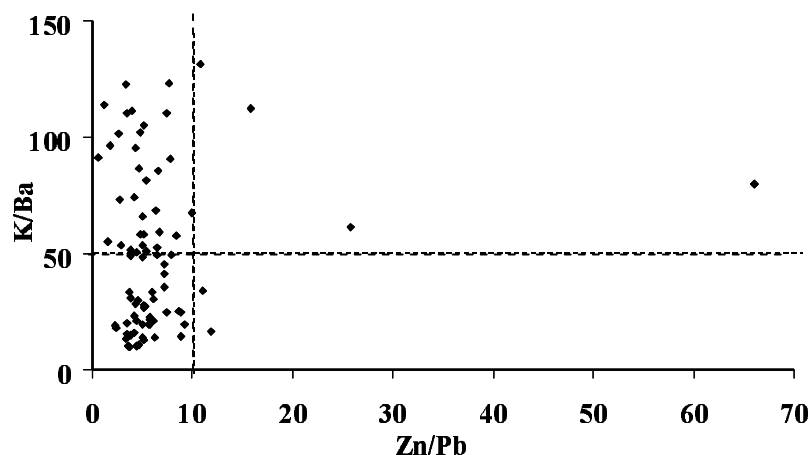


Figure 6. Double ratios K/Ba en fonction de Zn/Pb sur l'ensemble des sites

Composition et comportement des retombées atmosphériques métalliques en zone urbaine

Une zone peut être distinguée sur la Figure 6, comprise entre les valeurs de ratio $Zn/Pb < 10$ et $K/Ba < 50$, qui se distingue. En effet, cette zone contient 70 à 100% des ratios calculés à partir des flux obtenus sur les sites de Paris, Créteil et Thiais. Le pourcentage des valeurs obtenues à Chatou semble moins important puisqu'il n'atteint que 40%. De plus, cette zone ne contient que 6 et 20% respectivement des valeurs de ratios calculées pour les sites de Coulommiers et de Versailles. A partir de l'étude de ce double ratio, une distinction entre les sources de combustion et les apports naturels ou agricoles peut être faite. En effet, les sites qui ont la majorité des valeurs de leurs doubles ratios hors de cette zone sont exposés à de fortes activités agricoles ou à des sources naturelles (Coulommiers et Versailles) et moins exposés aux apports anthropiques.

Le second double ratio concerne le Zn/Cu en fonction du Cu/Sb , et de même que dans le premier exemple, il apparaît une zone qui se distingue, notée 1 (Figure 7).

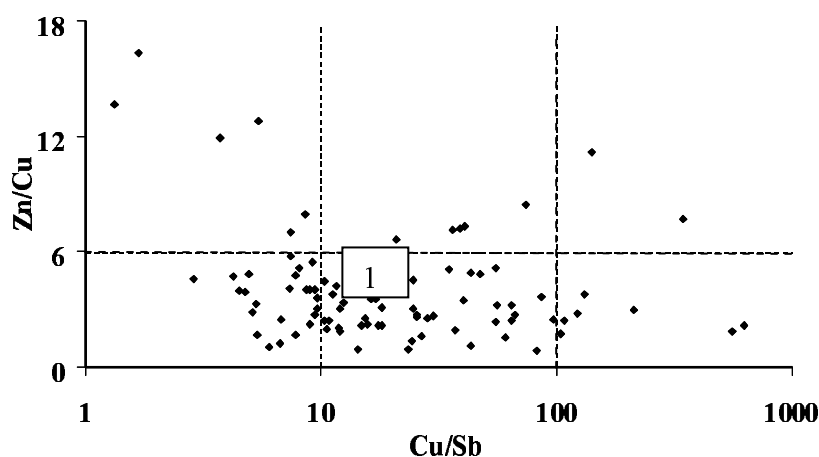


Figure 7. Double ratios Zn/Cu en fonction de Cu/Sb sur l'ensemble des sites

Cette zone contient de 57 à 80% des ratios calculés à partir des données de flux atmosphériques obtenus en milieux urbains (Chatou, Paris, Créteil et Thiais) et seulement 17 et 33% des valeurs déterminées en milieux semi-urbains (Coulommiers et Versailles). Ce double ratio nous permet encore une fois la distinction entre les apports terrigènes ou agricoles et anthropiques.

3.3.3 Analyse en Composantes Principales

L'analyse en composante principale (ACP) est un outil statistique qui permet, par la « construction » de facteurs explicatifs, d'étudier le comportement des différents éléments. Ainsi, les composés qui participent à l'explication d'un même axe ont un comportement similaire et donc proviennent très probablement de la même source (Blanchard *et al.*, 2002). La Figure 8 présente les résultats obtenus par ACP des flux des sites de Paris et de Coulommiers.

Ces résultats sont présentés par rapport aux axes 2 et 3, déterminés par l'ACP, qui expliquent respectivement 15 et 12 % de la variance des éléments à Paris et 17 et 10% de la variance des éléments à Coulommiers. L'axe 1 n'a pas été pris en compte dans cette étude car il représentait de 40 à 50% de la variance totale des éléments et donc, ne nous permettait pas une distinction entre les différents types de polluants.

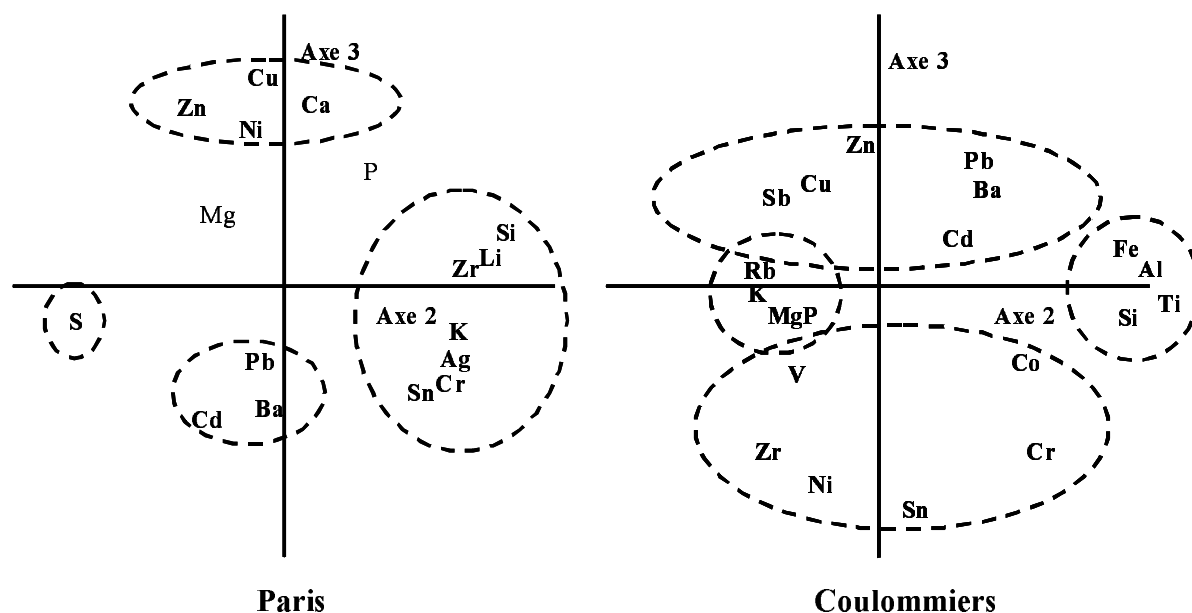


Figure 8. Représentation des axes 2 et 3 obtenus par analyses en composantes principales effectuées sur les données de retombées atmosphériques des sites de Paris et Coulommiers.

En considérant les résultats du site de Paris, et en partant de l'hypothèse que les sources naturelles sur ce site fortement urbanisé ont un impact négligeable, une distinction entre les différents apports anthropiques est visible. En effet, par rapport à l'axe 2 un groupe d'éléments composé du Li, Zr, K, Ag, Cr et Sn est fortement corrélé avec le Si. Généralement, le Si est reconnu comme provenant d'apports naturels lorsqu'il est corrélé à l'aluminium ou au fer (Kim *et al.*, 2000). Or, l'absence de corrélation avec ces éléments nous permet de dire que ce groupe est principalement de provenance anthropique (Cohen *et al.*, 2002). Le S est inversement lié à ce groupe. Il semblerait donc que cet élément ne soit pas émis par la même source que ces derniers. L'axe 3, quant à lui, distingue 2 autres groupes qui sont le Ca, Cu, Ni et Zn d'une part, et, le Pb, Cd et Ba, d'autre part. Néanmoins, étant donné les nombreuses sources anthropiques potentielles présentes dans la région (Pacyna and Pacyna, 2001), il n'est pas possible, par cette approche, de déterminer plus précisément l'origine de ces éléments. L'influence de ces nombreuses sources est en effet reflétée par cette analyse qui nous permet de montrer que le site de Paris est sous l'influence de nombreuses sources anthropiques.

Les résultats obtenus sur le site de Coulommiers distinguent 4 groupes d'éléments, deux par rapport à l'axe 2 et deux autres par rapport à l'axe 3. Ainsi, dans le premier cas, une distinction apparaît entre les éléments Fe, Al, Si, Ti et Mg, P, K, Rb. Cet axe nous permet probablement de distinguer les apports naturels des apports agricoles sur ce site. En effet, si les éléments constitutifs du premier groupe sont corrélés ensemble, ils sont reconnus comme d'origine terrigène (Kim *et al.*, 2000) alors que le second semble avoir des origines biologique (P et K) ou agricole (Mg) (Azimi *et al.*, 2003b; Higgins *et al.*, 2003; Woods *et al.*, 2002). Le deuxième axe permet, quant à lui, la distinction entre les apports de deux types de sources, à savoir l'automobile et la combustion industrielle. En effet, le groupe composé du Cu, Sb, Pb et Ba est principalement de provenance automobile (Weckwerth, 2001), alors que le second groupe semble principalement émis par les autres types de combustion (Cohen *et al.*, 2002).

4. Conclusions et perspectives

Ainsi, durant 18 mois, nous avons collecté les retombées atmosphériques métalliques sur 6 sites de la région parisienne dans le but de caractériser finement les flux de ces éléments dans une zone fortement urbanisée. L'étude des variations spatiales et temporelles des flux nous a permis d'avoir une première évaluation sur les sources atmosphériques, à l'échelle de la région, mais également à une échelle plus locale. Il semblerait, premièrement, que les métaux lourds comme le Cu, Pb, Zn, Ba, Sb, et Co ont une distribution centrée sur le site de Paris avec un gradient de concentration en fonction de l'éloignement à ce site. Deuxièmement, les éléments Al, Fe, Si et Mn ont des flux plus élevés en milieu urbain (Créteil), montrant leur provenance non négligeable des sources anthropiques. Le traitement des données qui a suivi cette première étape a affiné cette détermination des sources en montrant la multiplicité des sources et l'intérêt donc, de faire cette étude sur plusieurs sites proches. Dans une seconde étape, quelques outils nous ont permis de mieux connaître les types de sources dans la région. Ainsi, deux doubles ratios ont servi à distinguer les sources terrigènes ou agricoles et anthropiques. Enfin, un dernier outils mathématique, l'analyse en composante principale, nous a permis de distinguer les différents comportements sur un même site et donc, de fournir de plus amples informations quant à la provenance de ces derniers, montrant également la multiplicité des sources d'une région fortement urbanisée.

Cependant, ce type d'étude sur les sources, au travers des retombées atmosphériques, doit rester un travail à l'échelle locale puisque certains éléments semblent avoir des impacts locaux (Cd, Ni). Malgré ces contraintes, et dans le but d'affiner cette étude, il semblerait nécessaire de développer d'autres outils mathématiques qui nous permettraient une meilleure évaluation des différents comportements avec, par exemple, introduction de données plus spécifiques comme les événements pluvieux ou d'autres données météorologiques (humidités, vent, etc.). Une collecte au niveau des différents émetteurs apparaît comme une étape incontournable à ces travaux. Il nous serait alors possible de créer, pour chaque source, une carte d'identité contenant la ou les signatures caractéristiques dans le but de constituer une boîte à outils capable d'évaluer qualitativement l'apport de chaque type de sources.

Bibliographie

- Alloway B.J., 1990. Heavy Metals in Soils: Their Origins, Chemical Behaviour & Bioavailability. Wiley, John and Sons (ed.), London, 339p.
- Azimi S., Ludwig A., Thévenot D.R., Colin J.-L., 2003a. Trace metal determination in total atmospheric deposition in rural and urban areas. *The Science of the Total Environment*, Vol. 308 N° 1-3, p 247-256.
- Azimi S., Cambier P., Lécuyer I., Thévenot D.R., 2003b. Heavy metal determination in atmospheric deposition and other fluxes in northern France agrosystems. *Water Air and Soil Pollution*, Submitted.
- Bilos C., Colombo J.C., Skorupka C.N., Rodriguez Presa M.J., 2001. Sources, distribution and variability of airborne trace metals in La Plata City area, Argentina. *Environmental Pollution*, Vol. 111, p 149-158.
- Blanchard P., Froude F.A., Martin J.B., Dryfhout-Clark H., Woods J.T., 2002. Four years of continuous total gaseous mercury (TGM) measurements at sites in Ontario, Canada. *Atmospheric Environment*, Vol. 36, p 3735-3743.

- Cohen D.D., Stelcer E., Carton D., 2002. Ion beam methods to determine trace heavy metals concentrations and sources in urban airsheds. *Nuclear Instruments and Methods in physics Research*, Vol. 190, p 466-470.
- Garnaud S., Mouchel J.-M., Chebbo G., Thévenot D.R., 1999. Heavy metal concentrations in dry and wet atmospheric deposits in Paris district: comparison with urban runoff. *The Science of the Total Environment*, Vol. 235, N° 1-3, p 235-245.
- Güllü G.H., Ölmez I., Tuncel G., 2000. Temporal variability of atmospheric trace element concentrations over the eastern Mediterranean Sea. *Spectrochimica Acta Part B*, Vol. 55, p 1135-1150.
- Higgins M.K., Demir M., Tate C.G., 2003. Calnexin co-expression and the use of weaker promoters increase the expression of correctly assembled Shaker potassium channel in insect cells. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Biomembranes*, Vol. 1610, p 124-132.
- Kaya G., Tuncel G., 1997. Trace element and major ion composition of wet and dry deposition in Ankara, Turkey. *Atmospheric environment*, Vol. 31, N° 23, p 3985-3998.
- Kim G., Scudlark J.R., Church T.M., 2000. Atmospheric wet deposition of trace elements to Chesapeake and Delaware Bays. *Atmospheric Environment*, Vol. 34, p 3437-3444.
- Lawlor A.J., Tipping E., 2003. Metals in bulk deposition and surface water at two upland locations in northern England. *Environmental Pollution*, Vol. 121, p 153-167.
- Pacyna J.M., Pacyna E.G., 2001. An assessment of global and regional emissions of trace metals to the atmosphere from anthropogenic sources worldwide. *Environmental Reviews*, Vol. 9, p 269-298.
- Schauer J.J., Rogge W.F., Hildemann L.M., Mazurek M.A., Cass G.R., 1996. Source Apportionment of Airborne Particulate Matter Using Organic Compounds As Tracers. *Atmospheric Environment*, Vol. 30, N° 22, p 3837-3855.
- Sternbeck J., Sjödin A., Andreasson K., 2002. Metal emissions from road traffic and the influence of resuspension-results from two tunnel studies. *Atmospheric Environment*, Vol. 36, p 4735-4744.
- Weckwerth G., 2001. Verification of traffic emitted aerosol components in the ambient air of Cologne (Germany). *Atmospheric Environment*, Vol. 35, p 5525-5536.
- Wedepohl K.H., 1995. The composition of the continental crust. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, Vol. 59, p 1217-1232.
- Woods H., Perkins M.C., Elser J.J., Harrison J.F., 2002. Absorption and storage of phosphorus by larval *Manduca sexta*. *Journal of Insect Physiology*, Vol. 48, p 555-564.